

**Pressure sensitive adhesive, particularly for apolar surfaces**

Veröffentlichungsnr. (Sek.)  US2003096111  
Veröffentlichungsdatum : 2003-05-22  
Erfinder : HUSEMANN MARC (DE); ZOLLNER STEPHAN (DE)  
Anmelder :  
Veröffentlichungsnummer :  DE10129609  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) US20020152089 20020521  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20011029609 20010620  
Klassifikationssymbol (IPC) : B32B7/12  
Klassifikationssymbol (EC) : C08F290/04, C08F293/00B, C08F297/02, C08L53/00, C09J153/00  
Korrespondierende Patentschriften  EP1270699, JP2003055630,  US6652963

**Bibliographische Daten**

A pressure sensitive adhesive based on block copolymers which have at least one unit composed of a series of three alternating polymer blocks P(A) and P(B), wherein P(A) represents a homopolymer or copolymer block formed from a component A which itself comprises at least one acrylated macromonomer of general formula  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{RI})(\text{COORII})$  (I) in which RI=H or CH<sub>3</sub> and RII is an aliphatic linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated, alkyl radical having more than 30 carbon atoms, and the average molecular weight Mn of said at least one macromonomer being between 492 g/mol and 30 000 g/mol, P(B) represents a homopolymer or copolymer block formed from a monomeric component B which itself comprises at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from -80 C. to +20 C., and the polymer blocks P(A) being immiscible with the polymer blocks P(B)

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank - - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(21) Aktenzeichen: 101 29 609.6  
(22) Anmeldetag: 20. 6. 2001  
(43) Offenlegungstag: 9. 1. 2003

(71) Anmelder:  
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

(72) Erfinder:  
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner, Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 100 08 842 C1  
EP 08 22 967 B1  
EP 06 51 013 B1  
EP 09 21 170 A1  
WO 95 02 003 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Haftklebemasse insbesondere für unpolare Oberflächen  
(57) Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymeren mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, dadurch gekennzeichnet, daß  
- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zumindest einem Monomeren A1 besteht,  
- das zumindest eine Monomer A1 ein acryliertes Makromonomer entsprechend der allgemeinen Formel  
 $CH_2=CH(R^I)(COOR^{II})$  (I)  
darstellt, wobei R<sup>I</sup> = H oder CH<sub>3</sub> und R<sup>II</sup> ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen ist, und wobei das mittlere Molekulargewicht M<sub>N</sub> des zumindest einen Makromonomers zwischen 492 g/mol und 30000 g/mol liegt,  
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von -80°C bis +20°C aufweist,  
- die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.

# DE 101 29 609 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Haftklebemassen auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymeren mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus einem mittleren Polymerblock P(B) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(B) umschließende Polymerblöcke P(A) oder die Einheit P(B)-P(A)-P(B) aus einem mittleren Polymerblock P(A) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(A) umschließende Polymerblöcke P(B) enthalten, die Verwendung solcher Haftklebemassen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier, Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebemassen von anwachsender Bedeutung. Allgemein fördern Umweltauflagen und steigende Kosten den Entwicklungsprozeß derartiger Haftklebemassen. Neben SIS-Systemen (Styrol/Isopren/Styrol-Copolymere) werden zunehmend Acrylat-Polymeren aus der Schmelze als Polymerschicht auf Trägermaterialien aufgetragen. Weiterhin werden für spezielle Anwendungen Haftklebebänder mit einem sehr geringen Ausgasungsverhalten benötigt. Dies kann nur durch Hotmeltverfahren gewährleistet werden, da konventionelle Beschichtungen aus der Lösung immer noch geringe Anteile an Restlösemittel enthalten.

[0003] Weiterhin steigt der Bedarf für Acrylathaftklebemassen auf unpolaren Oberflächen. In der Industrie wird der Einsatz von Kunststoffen – auf Grund der Gewichtsreduzierung gegenüber konventionellen Metallen – forciert; dementsprechend werden immer mehr Verklebungen auf diesen Substraten vorgenommen. Da Polyacrylate durch die Vielzahl ihrer Estergruppierungen relativ polar sind, lassen sich nur entsprechend polare Harze zur Klebkraftverstärkung einsetzen. Diese weisen zwar eine gute Klebkraft auf polaren Oberflächen wie Stahl auf, bieten aber nur mittelmäßige Klebkräfte auf unpolaren Oberflächen, welche für die meisten Anwendungsgebiete nicht ausreichend sind.

[0004] In der US 4,418,120 A werden vernetzte Haftklebemassen mit Kolophonium-Ester-Harzen beschrieben, die eine gute Klebkraft auf Polypropylen besitzen. Durch den ungesättigten Charakter des Harzes weisen diese Haftklebemassen aber eine geringe UV-Stabilität auf. Auch die Klebkräfte auf den unpolaren Oberflächen sind relativ gering.

[0005] In der US 4,726,982 A sind vernetzte Haftklebemassen mit hoher Klebkraft zu Farben und Lacken beschrieben. Die Copolymerate aus Acrylestern und N-Vinyl-2-Pyrrolidon werden mit Klebrigmachern wie Poly(isobornylmethacrylat), Pentaerythrolestern der Kolophonium-Harze und gemischten aliphatischen/aromatischen Harzen abgemischt.

[0006] Auch hier werden relativ polare Harze zur Erhöhung der Klebkraft auf unpolaren Oberflächen eingesetzt. Die zumeist beschriebenen Klebrigmacher besitzen jedoch ungesättigte Verbindungen, die im Hotmelt-Prozess zu Vergelungen führen können, wobei zusätzlich die ungesättigten Verbindungen nach der Verklebung unter UV-Licht altern oder verwittern und sich somit die klebtechnischen Eigenschaften über einen längeren Zeitraum verschlechtern.

[0007] In der EP 707 604 A1 werden Polyethylen/Butylen-Makromonomere zur Copolymerisation mit Acrylaten eingesetzt. Hierdurch bilden sich Phasen mit einer geringen Glasübergangstemperatur, die wiederum die Klebemassen auf unpolaren Oberflächen auffließen lassen und somit hohe Klebkräfte auf PE und PP gewährleisten. Nachteilig ist der schlechte Umsatz des beschriebenen Polymerisationsverfahrens. Zudem werden die Makromonomere statistisch copolymerisiert, so daß sich keine Domänen ausbilden können. Solche Domänen böten Bereiche, in denen auch sehr unpolare Harze löslich wären. Daher wird mit diesen Haftklebebändern eine nur relativ geringe Klebkraft auf unpolaren Oberflächen erzielt.

[0008] Weiterhin lassen sich die beschriebene Polyacrylate nur sehr schwer als Hotmelt verarbeiten, da die hohen Restmonomeranteile den Aufkonzentrationsprozeß negativ beeinflussen und Migrationen im Haftklebeband die langfristigen klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflussen können.

[0009] Dagegen sind Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren (SIS) weit verbreitete Elastomere für Hotmelt-verarbeitbare Haftklebemassen [Herstellverfahren: US 3,468,972 A; US 3,595,941 A; Anwendung in Haftklebemassen: US 3,239,478 A; US 3,935,338 A] mit hoher Klebkraft auf unpolaren Oberflächen. Die gute Verarbeitbarkeit wird durch ein geringeres Molekulargewicht und durch eine spezielle Morphologie erreicht [EP 0 451 920 B1]. Diese Haftklebemassen sind sehr gut mit UV-Licht unter Anwesenheit von Photoinitiatoren oder mit Elektronenstrahlung vernetzbar, da die Mittelblöcke eine Vielzahl von Doppelbindungen enthalten.

[0010] Dennoch besitzen diese Elastomere Nachteile, wie beispielsweise eine starke Alterung unter UV-Licht (also auch im Tageslicht) und in einer Sauerstoff/Ozon-haltigen Atmosphäre. Zudem wird durch die Hart-Block-Domänenbildung aus den harten Polystyrolendblöcken ein gutes Auffließen auf unpolaren Oberflächen verhindert. Dasselbe gilt auch für andere Blockcopolymeren, die einen zumindest eine Doppelbindung enthaltenden Mittelblock besitzen [US 5,851,664 A].

[0011] Eine weitere für die Anwendung sehr ungünstige Eigenschaft von Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren ist die relativ geringe Wärmescherfestigkeit. Diese Haftklebemassen sind daher für Anwendungen in höheren Temperaturbereichen nicht geeignet.

[0012] In der US 5,314,962 A werden A-B-A-Blockcopolymeren als Elastomere für Klebemassen beschrieben, die als kohäsionsbildendes Kriterium die A-Domänenbildung besitzen. Durch die Auswahl der verwendeten Comonomere lassen sich aber auf unpolaren Oberflächen nur geringe Klebkräfte realisieren. Zudem sind diese Polymeren nicht mit sehr unpolaren Harzen verträglich.

[0013] In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymeren beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Auch hier sind – bedingt durch die Auswahl der Comonomere und zugesetzten Harze – nur geringe Klebkräfte auf unpolaren Oberflächen zu realisieren.

[0014] In der EP 0 408 429 A1 und EP 0 408 420 A1 sind A-B-A-Blockcopolymeren beschrieben, die über lebende anionische Polymerisation synthetisiert wurden. Diese Polymeren sind aber auf Grund des fehlenden Acrylsäureanteils als Haftklebemassen nicht geeignet, da die innere Kohäsion des Mittelblocks zu gering ist und für Verklebungen auf Stahl ein zumindest geringer Anteil polarer Monomere benötigt wird. Durch die anionische Polymerisation können als Comonomere nicht Acrylsäure oder andere hydroxygruppenfunktionalisierte Acrylate, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, eingesetzt werden. Zudem wird wiederum durch den Einsatz der konventionellen Domänen-bildenden Polymeren, wie z. B. PMMA oder Polystyrol, ein sehr effizientes Auffließen auf unpolaren Oberflächen verhindert.

[0015] In der US 5,166,274 A werden zur Kompensierung dieses Acrylsäuremangels Blockcopolymere aus tert.-Butylmethacrylat zur Freisetzung der Carbonsäurefunktion hydrolysiert. Diese Methode lässt sich aber im großtechnischen Maßstab nicht auf Haftklebemassen anwenden, weil der Hydrolyse-Schritt sehr zeit- und kostenaufwendig ist.

[0016] In der US 6,069,205 A werden Di- und Triblock-Copolymere beschrieben, welche über eine Atom-Transfer Polymerisation hergestellt und für Klebemassen genutzt werden. Auch diese Methode ist zur Herstellung von Haftklebemassen nicht geeignet, da Schwermetallverbindungen in relativ hohen katalytischen Mengen eingesetzt werden, die aufwendig über Extraktionsprozesse entfernt werden müssten.

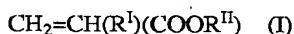
[0017] In der EP 1 008 640 A1 werden Styrol-Blockcopolymere beschrieben, die einen Acrylatmittelblock aufweisen, der sich aber aus den gängigen  $C_2$ - bis  $C_{14}$ -Alkylacrylaten zusammensetzt. Durch die Beschränkung der Comonomere und damit verbunden die der einsetzbaren Harze lassen sich mit diesen Polymeren nur geringe Klebkräfte auf unpolaren Substraten erzielen. Zudem werden auch zur Herstellung dieser Polymere Metallsalze eingesetzt (in Analogie zur US 6,069,205 A), die für Haftklebebandanwendungen aufwendig entfernt werden müssen.

[0018] Aufgabe der Erfindung ist es daher, verbesserte Haftklebemassen auf Polyacrylatbasis zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufweisen.

[0019] Überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar wird die Aufgabe gelöst durch die erfinderischen Haftklebemassen, wie sie in den Ansprüchen näher ausgeführt werden. Insbesondere betreffen die Hauptansprüche Haftklebemassen, welche ein gegenüber SIS-Massen verbessertes Alterungsverhalten, eine gegenüber den konventionellen, zum Stand der Technik gehörigen A-B-A-Polyacrylathaftklebemassen höhere Klebkraft auf unpolaren Oberflächen sowie eine exzellente Verträglichkeit mit sehr unpolaren Harzen aufweisen.

[0020] Dementsprechend betrifft die Erfindung eine Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymere mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, und wobei

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zumindest einem Monomeren A1 besteht,
- das zumindest eine Monomer A1 ein acryliertes Makromonomer entsprechend der allgemeinen Formel



darstellt, wobei  $R^I = H$  oder  $CH_3$  und  $R^{II}$  ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen ist, und wobei das mittlere Molekulargewicht  $M_N$  des zumindest einen Makromonomers zwischen 492 g/mol und 30.000 g/mol liegt,

- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von  $-80^\circ C$  bis  $+20^\circ C$  aufweist,
- die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.

[0021] Die Blockcopolymere der erfinderischen Haftklebemasse enthalten also mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus einem mittleren Polymerblock P(B) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(B) umschließende Polymerblöcke P(A) und/oder die hierzu inverse Struktureinheit, also mindestens die Einheit P(B)-P(A)-P(B) aus einem mittleren Polymerblock P(A) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(A) umschließende Polymerblöcke P(B) mit der vorstehend beschriebenen Maßgabe für die Polymerblöcke P(A) und P(B).

[0022] Die Blockcopolymere für die erfindungsgemäße Haftklebemasse lassen sich in unterschiedlichsten Strukturen herstellen und vorteilhaft einsetzen. So sei explizit verwiesen auf gerade oder verzweigte Ketten aus den Polymerblöcken P(A) und P(B), beispielsweise entsprechend einer allgemeinen Struktur  $[P(A)-P(B)]_n$ , auf Sternpolymere aus P(A) und P(B), beispielsweise entsprechend der allgemeinen Strukturen  $[[P(A)-P(B)]_n]_m X$  oder  $[[P(B)-P(A)]_n]_m X$  oder  $[[P(A)-P(B)]_n]_m X [P(A)-P(B)]_p]_q$ , oder der allgemeinen Strukturen  $[[P(A)-P(B)]_n]_m XL_p$  oder  $[[P(B)-P(A)]_n]_m XL_p$ , wobei L hier unterschiedliche Reste darstellen können. Die Aufzählung dieser Strukturen soll nur beispielhaft sein und keine Beschränkung darstellen. Dabei seien auch alle "unsymmetrischen" Strukturen eingeschlossen, bei denen alle der auftretenden Polymerblöcke P(A) und P(B) für sich die obengenannten Definitionen erfüllen, die Indizes n, m, p und q aber lediglich das multiple Auftreten der einzelnen Einheiten, nicht aber deren chemische oder strukturelle Identität bedingen. L können bevorzugt Reste sein, welche beispielsweise Poly(meth)acrylate darstellen, welche aber in sich keine Blockstruktur aufweisen. Hierzu zählen insbesondere auch Homopolymere aus den Komponenten A oder B.

[0023] In einer im erfinderischen Sinne günstigen Vorgehensweise werden als Makromonomere A1 hydrierte Ethylen/Propylen- und/oder hydrierte Ethylen/Butylen-Makromonomere eingesetzt, welche eine Glasübergangstemperatur von nicht mehr als  $0^\circ C$  besitzen und als Endgruppe eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe tragen.

[0024] Als ein sehr bevorzugtes Beispiel wird Kraton L-1253<sup>TM</sup> (Shell AG) eingesetzt. Kraton Liquid L-1253<sup>TM</sup> (Shell AG) ist ein Makromonomer mit einem Molekulargewicht von 4000 g/mol, Methacrylat-funktionalisiert und besitzt als aliphatische Seitenkette eine gesättigte Poly(ethylen/butylene)-Einheit.

[0025] In einer im erfinderischen Sinne sehr günstigen Vorgehensweise werden als Makromonomere aliphatische Acrylsäureester, wie z. B. Acrylsäuretriacontylester, eingesetzt sowie höhere Homologe.

[0026] Zur Erzielung einer guten Nichtmischbarkeit der Polymerblöcke P(A) und der Polymerblöcke P(B) ist es von Vorteil, die Polarität dieser Blöcke stark unterschiedlich zu gestalten und damit eine optimale Phasenbildung zu gewährleisten. Es ist daher von Vorteil, bevorzugt unpolare Monomere als weitere Monomere der Komponente A zur Synthese der Polymerblöcke P(A) wählen.

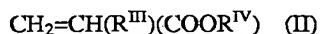
[0027] Zur besseren Phasentrennung können noch Monomere mit einer hohen Glasübergangstemperatur für die Polymerblöcke P(A) mit copolymerisiert werden. Vorteilhafte Beispiele, welche als Comonomere für die Komponente A1

eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate. Besonders bevorzugte Beispiele sind Methylmethacrylat und Styrol.

5 [0028] Weiterhin lassen sich als Komponente A Mischungen der bereits geschilderten Makromonomere mit den im folgenden dargestellten Monomeren, welche zur Ausbildung der Polymerblöcke P(B) eingesetzt werden, verwenden, sofern die Mischungsverhältnisse derart gewählt werden, daß die Phasentrennung der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewährleistet bleibt.

10 [0029] Bei einer günstigen Weiterentwicklung der erfindungsgemäßen Haftklebemasse setzt sich die Komponente B zumindest teilweise aus Monomeren zusammen, welche aus den folgenden Gruppen gewählt werden:

10 (a) Acrylsäure- und Methacrylsäure-Derivate nach der allgemeinen Formel



15 wobei  $\text{R}^{\text{III}} = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}^{\text{IV}}$  eine lineare oder verzweigte aliphatische Alkylkette mit 2 bis 20, bevorzugt mit 4 bis 14, insbesondere mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellt,

15 (b) Vinylverbindungen; insbesondere solche, welche eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, die zur Vernetzung befähigt sind,

20 wobei sich die Komponente B insbesondere zusammensetzt aus 60 bis 100 Gew.-% Verbindungen aus der Gruppe (a) und 0 bis 40 Gew.-% Verbindungen aus der Gruppe (b).

20 [0030] In einer vorteilhaften Variante der erfindungsgemäßen Haftklebemasse lassen sich im Sinne der Gruppe (a) Acrylmonomere entsprechend der allgemeinen Formel (II) einsetzen, bei denen die Gruppe  $-\text{OR}^{\text{IV}}$  eine funktionelle Gruppe zur Vernetzung der Haftklebemasse darstellt oder beinhaltet.

25 [0031] Bevorzugte Beispiele für Monomere im Sinne der Gruppe (a) sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylate, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat. Weiterhin gehören die zu den oben angeführten Acrylaten entsprechenden Methacrylate zu den bevorzugten Beispielen für die Monomere der Gruppe (a). Verbindungen, welche sich hervorragend als Monomere der Gruppe (a) einsetzen lassen, sind zudem Isobutylacrylat, Isooctylacrylat und Isobornylacrylat.

30 [0032] Als Vinylverbindung im Sinne der Monomere der Gruppe (b) werden hier alle Monomere bezeichnet, welche eine zur Polymerisation befähigte vinyloge Doppelbindung aufweisen, insbesondere solche, bei denen diese Doppelbindung durch funktionelle Gruppen für die Polymerisation aktiviert wird. In diesem Sinne lassen sich auch (Meth-)Acrylate in die Gruppe der Vinylmonomere einordnen.

35 [0033] Im Sinne der Gruppe (b) werden in bevorzugter Weise solche Monomere verwendet, welche die Glasübergangstemperatur des Polymerblocks P(B) – allein oder in Kombination mit weiteren Monomeren, insbesondere solchen aus den Gruppen (a) oder (b) – auf unterhalb 20°C herabsetzen.

40 [0034] In einer sehr vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird zumindest eines der Monomere der Komponente B, insbesondere zumindest eines der Monomere der Gruppe (b), derart gewählt, daß es eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, welche zu einer Vernetzungsreaktion für der Blockcopolymere genutzt werden können, besonders zu einer thermischen oder strahlenchemischen Vernetzung, ganz besonders zu einer Vernetzung, welche durch UV-Strahlen oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen und/oder unterstützt wird.

45 [0035] Dies können in besonders günstiger Weise (Meth-)Acrylderivate mit ungesättigten Alkylresten im Rest  $\text{R}^{\text{VI}}$  der allgemeinen Formel



45 sein, wobei  $\text{R}^{\text{V}} = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist. Bevorzugt für  $\text{R}^{\text{VI}}$  sind dabei Alkylreste mit 3 bis 14 Kohlenstoffatomen, welche mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester.

50 [0036] Weiterhin lassen sich hier ebenfalls sehr bevorzugt Acrylmonomere entsprechend der allgemeinen Formel (III) einsetzen, bei denen die Gruppe  $-\text{OR}^{\text{VI}}$  eine andere funktionelle Gruppe zur Vernetzung der Haftklebemasse darstellt oder eine oder mehrere weitere und/oder andere funktionelle Gruppen zur Vernetzung der Haftklebemasse beinhaltet.

55 [0037] Weiterhin lassen sich sehr vorteilhaft als Monomere der Gruppe (b) auch Vinylverbindungen mit weiteren, während der (radikalischen) Polymerisation nicht reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele sind Isopren und Butadien.

60 [0038] Bevorzugte Beispiele für Monomere der Gruppe (b) sind weiterhin Vinylacetat, Acrylamide, mit zumindest einer Doppelbindung funktionalisierte Fotoinitiatoren, Tetrahydrofurylacrylat, hydroxyfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, carbonsäurefunktionalisierte (Meth-)Acrylate, amin- oder amidfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, weiterhin Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in  $\alpha$ -Stellung, insbesondere Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril.

65 [0039] Eingesetzt werden im Sinne der Monomere der Gruppe (b) weiterhin vorteilhaft Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid und Glyceridylmethacrylat.

70 [0040] In einer weiteren sehr günstigen Ausführungsform der erfinderischen Haftklebemasse sind solche zur Vernetzung befähigten funktionellen Gruppen eingeführt, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt sind. Sehr bevorzugt sind hier Hydroxy-, Carboxy-, Epoxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

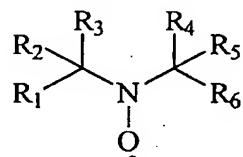
[0041] Zur Herstellung der für die erfindungsgemäßen Haftklebemassen eingesetzten Blockcopolymere können prinzipiell alle kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, wie z. B. die GTRP (Group-Transfer Radical Polymerization), die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), die Nitroxid/TEMPO kontrollierte Polymerisation oder sehr bevorzugt der RAFT-Prozess (Rapid Addition-Fragmentation Chain Transfer) bzw. ein abgewandelter RAFT-Prozess.

[0042] Alternativ können auch die Polymere über eine lebende anionische Polymerisation sequentiell oder über einen difunktionellen Initiator hergestellt werden. Voraussetzung ist hier, daß als Monomere keine Verbindungen eingesetzt werden, die die anionische Polymerisation ab- oder unterbrechen könnten.

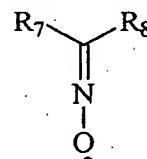
[0043] Die Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz, Temperatur und Methode – zwischen 6 und 72 h.

[0044] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat); aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), aromatische Lösungsmittel (wie Toluol oder Xylool), Siedegrenzenbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Zur Polymerisation der sehr unpolaren Makromonomere für Polymerblock P(A) werden sehr bevorzugt unpolare Lösemittel, wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Siedegrenzenbenzine eingesetzt. Für die Polymerisation in wässrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wässrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische eignen sich hervorragend.

[0045] Falls die Polymere über eine TEMPO- oder Nitroxid-gesteuerte kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt werden, werden zur Radikalstabilisierung Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



(IVa)



(IVb)

wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod,
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können,
- iii) Ester -COOR<sub>9</sub>, Alkoxide -OR<sub>10</sub> und/oder Phosphonat -PO(OR<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, wobei R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> oder R<sub>11</sub> für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0046] Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

[0047] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphthyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- T-Butyl-t-amyl Nitroxid

[0048] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode kann die Atom Transfer Radical Polymerization ATRP eingesetzt werden, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe [EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

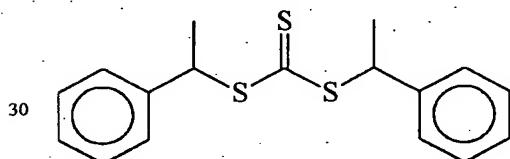
[0049] Weiterhin kann das Blockcopolymer über eine anionische Polymerisation hergestellt werden. Hier werden als

Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0050] Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur P(B)-M repräsentiert, wobei M ein Metall der Gruppe I des Periodensystems ist, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium. Das Molekulargewicht des Polymers wird durch das Verhältnis von Initiator zu Monomer vorgegeben. Zum Aufbau der Blockstruktur werden dann die Monomere für Block P(A) hinzugegeben, um dann anschließend wiederum durch Zugabe des (der) Monomer(e) für Block P(B) den Polymerblock P(B)-P(A)-P(B) herzustellen. Alternativ kann P(B)-P(A)-M durch eine geeignete difunktionelle Verbindung gekuppelt werden. Auf diesem Weg sind auch Sternblockcopolymere  $[P(B)-P(A)]_nX$  zugänglich. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder 10 Octyllithium, ohne sich durch diese Aufzählung unnötig beschränken zu wollen.

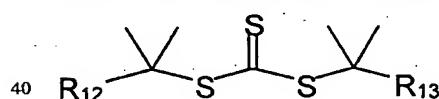
[0051] Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie z. B. 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiosobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind beispielsweise Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkyaluminium-Verbindungen. Diese Polymerisationsverfahren ist auch als Ligated Anionic Polymerisation bekannt.

[0052] Als sehr bevorzugte Variante wird zur Herstellung ein abgewandelter RAFT-Prozeß (reversible addition-fragmentation chain transfer) durchgeführt. Der RAFT-Prozeß ist in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben, wenn auch durch die beschriebene Reaktionsführung keine für Haftklebemassen geeignete Materialien hergestellt werden konnten. Zur Herstellung der für die erfundungsgemäßen Haftklebemassen eingesetzten Blockcopolymere eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate (Macromolecules 2000, 33, 243-245), wobei in einem ersten Schritt Monomere für die Endblöcke polymerisiert werden und in einem zweiten Schritt der Mittelblock polymerisiert wird. Nach der Polymerisation der Endblöcke kann die Reaktion abgebrochen und reinitiiert werden. Durch Mehrfach-Initiierung wird – im Gegensatz zum ursprünglichen RAFT-Prozess – ein guter Umsatz erreicht, so daß sich die hergestellten Blockcopolymere auch als Acrylythaftklebemassen einsetzen lassen. Ferner kann auch ohne Reaktionsunterbrechung sequentiell polymerisiert werden. In einer sehr vorteilhaften Variante wird das Trithiocarbonat (V) zur Polymerisation, insbesondere von Acrylaten, eingesetzt:

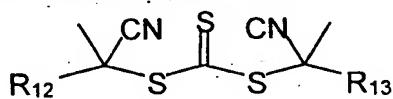


(V)

[0053] Zur Polymerisation von Methacrylaten eignen sich mehr Trithiocarbonate des Typs (VI) und (VII):



(VI)



(VII)

wobei R<sub>12</sub> und R<sub>13</sub> gleich oder verschieden sein können und H, Methyl, Halogenide wie z. B. Chlor, Brom oder Iod, lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können, Ester -COOR, Alkoxide -OR und Heterocyclen mit bis zu 20 C-Atomen umfassen.

[0054] Das für die erfundungsgemäßen Haftklebemassen eingesetzte Blockcopolymer wird konventionell aus Lösung oder aus der Schmelze weiterverarbeitet. Für die Verarbeitung aus der Schmelze wird das Blockcopolymer vom Lösungsmittel in einem Aufkonzentrationsextruder unter verminderter Druck entfernt, wobei beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt werden können. Doppelschneckenextruder können vorteilhaft gleich- oder gegenläufig betrieben werden.

[0055] Für die erforderliche Haftklebemasse ist es von Vorteil, wenn die Blockcopolymere ein mittleres Molekulargewicht M<sub>n</sub> (Zahlenmittel) zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 80.000 und 450.000 g/mol aufweisen.

[0056] Der Anteil der Polymerblöcke P(B) liegt bevorzugt zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers.

[0057] Zur vorteilhaften Weiterentwicklung der erforderlichen Haftklebemasse werden dieser bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, Harze zugesetzt. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C<sub>5</sub>- und C<sub>9</sub>-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polymer löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylo aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

[0058] Für eine sehr bevorzugte Weiterentwicklung werden dem Blockcopolymer sehr unpolare hydrierte oder teilhydrierte Kohlenwasserstoffharze beige mischt, die sich bevorzugt in den P(A)-Domänen aufhalten. Als kommerziell erhältliches Harz sei hier Regalite R91™ der Fa. Hercules genannt.

[0059] Weiterhin kann es vorteilhaft sein, unabhängig von der Harzbeimischung weitere Additive, insbesondere Compoundierungsmit tel, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Blähmittel,

# DE 101 29 609 A 1

Beschleuniger und/oder Füllmittel (beispielsweise Ruß, TiO<sub>2</sub>, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner), zuzugeben.

[0060] Des weiteren werden dem Blockcopolymer optional verträgliche Vernetzer-substanzen hinzugegeben.

[0061] Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunktionelle Acrylate lassen sich vorteilhaft als Vernetzer für die actinische Bestrahlung verwenden.

[0062] Alternativ werden den Blockcopolymeren UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethan, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthylsulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim. Weiterhin können die für die erfundungsgemäßen Haftklebemassen eingesetzten Polymere direkt ohne UV-Photoinitiatorzusatz UV-vernetzt werden, wenn Photoinitiatoren im Polymer copolymerisiert wurden. Allgemein unterstützen Coinitiatoren oder Beschleuniger die Vernetzung. Es können alle dem Fachmann bekannten UV-Vernetzungs-beschleunigenden Substanzen eingesetzt werden.

[0063] Eine Weiterentwicklung, die das Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Haftklebemassen besonders günstig für die Produktion von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die abgemischte Haftklebemasse aus Lösung oder aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird und das sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

[0064] Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzähnung soll nicht abschließend sein.

[0065] Im Falle einer Vernetzung der Haftklebemasse wird diese bevorzugt mit actinischer Bestrahlung behandelt. Die Vernetzung der erfundungsgemäßen Schmelzhaftklebemassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200 bis 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z. B. 80 bis 200 W/cm oder durch thermische Vernetzung in einem Temperaturbereich zwischen 70 und 140°C oder durch ionisierende Strahlung, wie z. B. durch Elektronenstrahlhärtung. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

[0066] Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung einer wie im vorstehenden beschriebenen Haftklebemasse für ein ein- oder doppelseitig mit der Haftklebemasse ausgerüstetes Klebeband, insbesondere für ein Klebeband für Verklebungen auf unpolaren Oberflächen, wobei das Klebeband bevorzugt derart hergestellt ist, daß die Haftklebemasse aus der Schmelze heraus auf einen Träger aufgetragen wird.

[0067] Schließlich ist Inhalt der Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer Haftklebemasse, wie sie im vorstehenden dargelegt ist, wobei die Darstellung des Blockcopolymers durch eine Thioester- oder eine Thiocarbonat-kontrollierte radikalische Polymerisation.

## Beispiele

[0068] Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

### Eingesetzte kommerziell erhältliche Chemikalien

Substanz	Hersteller	Chemische Zusammensetzung
Vazo 67	DuPont	2,2'-Azo-bis(2-ethylpropionsäurenitril)
Regalite R91	Hercules	vollhydriertes Kohlenwasserstoffharz, $M_n = 500$ g/mol, Polydispersität 1,4 Erweichungsbereich 85 – 91 °C

### Testmethoden

#### Scherfestigkeit (Test TA)

[0069] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde bei Raumtemperatur ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

[0070] Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

#### 180° Klebkrafttest (Test TB1, TB2)

[0071] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathafklebemasse wurde

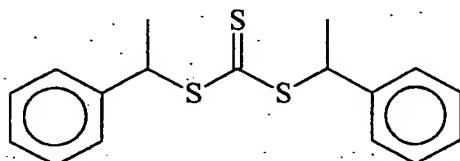
auf PE-Platten (TB1) oder PP-Platten (TB2) aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.  
 [0072] Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

5

Herstellung des Trithiocarbonats

[0073] Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (IV) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243–245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531–1536 hergestellt.

10



(IV)

15

Durchführung der Polymerisationen

Beispiel 1

20 [0074] In einem 1000 ml Polymerisationsreaktor, ausgestattet mit einem Heizbad, einem Rückflußkühler, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Ankerührer, wurden 400 g Acrylsäuretriacontylester, 133 g Siedegrenzenbenzin 60/95, 0,12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont), 15 g Aceton und 2,00 g des Trithiocarbonates (IV) eingefüllt. Der Reaktor wurde dreimal entgast und dann unter Stickstoffatmosphäre die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 75°C hochgeheizt und unter Rühren 4 h polymerisiert. Dann wurde mit 0,12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) nachinitiiert. Die Polymerisation wurde nach 48 h abgebrochen, zur Isolierung auf RT abgekühlt. Anschließend wurde das Polymer in einen 4 l Polymerisationsreaktor für konventionelle radikalische Polymerisationen umgefüllt und das Polymerisat mit 330 g Butylacrylat, 20 g Acrylsäure 50 g Methylacrylat, 100 g Aceton sowie 200 g Siedegrenzenbenzin verdünnt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 80°C hochgeheizt. Bei einer Produkttemperatur von 60°C werden 0,12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Nach 2 h wurde mit 0,12 g Vazo 67™ nachinitiiert, nach 4 h mit 200 g Siedegrenzenbenzin und 50 g Aceton verdünnt und mit 0,2 g Vazo 67™ nachinitiiert und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.  
 [0075] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer auf 40% durch Aceton/Siedegrenzenbenzin (1 : 2) verdünnt und dann mit 20 Gewichtsanteilen Regalite R91™ (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Das Acrylatblockcopolymer wird in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran gepräerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet, mit 50 kGy bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV mit Elektronen bestrahlt (ES-Anlage der Fa. Crosslinking). Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1 und TB2 ausgetestet.

25

30

35

Beispiel 2

40

45

[0076] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Das Acrylatblockcopolymer wurde mit 30 Gewichtsanteilen Regalite R91™ (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Nach der Beschichtung aus der Schmelze wurde nach den Testmethoden TA, TB1 und TB2 ausgetestet.

50

Beispiel 3

55

60

65

[0077] In einem 1000 ml Polymerisationsreaktor, ausgestattet mit einem Heizbad, einem Rückflußkühler, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Ankerührer, wurden 360 g Acrylsäuretriacontylester, 40 g Isobornylmethacrylat, 133 g Siedegrenzenbenzin 60/95, 0,12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont), 15 g Aceton und 2,00 g des Trithiocarbonates (IV) eingefüllt. Der Reaktor wurde dreimal entgast und dann unter Stickstoffatmosphäre die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 75°C hochgeheizt und unter Rühren 4 h polymerisiert. Dann wurde mit 0,12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) nachinitiiert. Die Polymerisation wurde nach 48 h abgebrochen, zur Isolierung auf RT abgekühlt.  
 [0078] Anschließend wurde das Polymer in einen 4 l Polymerisationsreaktor für konventionelle radikalische Polymerisationen umgefüllt und das Polymerisat mit 635 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Acrylsäure, 100 g N-tert.-Butylacrylamid, 15 g Maleinsäureanhydrid, 10 g Ebecryl P36, 150 g Aceton sowie 300 g Siedegrenzenbenzin verdünnt.

[0079] Nach 20 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 80°C hochgeheizt. Bei einer Produkttemperatur von 60°C werden 0,20 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Nach 2 h wurde mit 0,20 g Vazo 67™ nachinitiiert, nach 3 h mit 300 g Siedegrenzenbenzin 60/95 und 100 g Aceton verdünnt, nach 6 h mit 200 g Siedegrenzenbenzin 60/95 und 100 g Aceton verdünnt und mit 0,2 g Vazo 67™ nachinitiiert, und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.  
 [0080] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer auf 40% durch Aceton/Siedegrenzenbenzin (1 : 2) verdünnt und dann mit 20 Gewichtsanteilen Regalite R91™ (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Das Acrylatblockcopolymer wird in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschlie-

# DE 101 29 609 A 1

5  
Bend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran gepräerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag beschichtet. Die hergestellten Muster wurden mit 6 Durchläufen durch eine UV-Anlage der Fa. Eltosch, ausgestattet mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler, und einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min bestrahlt. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1 und TB2 ausgetestet.

## Beispiel 4

[0081] Es wurde analog Beispiel 3 vorgegangen. Das Acrylatblockcopolymer wurde mit 30 Gewichtsanteilen Regalite R91<sup>TM</sup> (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Nach der Beschichtung aus der Schmelze wurde nach den Testmethoden TA, TB1 und TB2 ausgetestet.

5

10

## Beispiel 5

[0082] In einem 1000 ml Polymerisationsreaktor, ausgestattet mit einem Heizbad, einem Rückflußkühler, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Ankerührer, wurden 400 g Acrylsäuretriacontylester, 133 g Siedegrenzenbenzin 60/95, 0,12 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont), 15 g Aceton und 2,00 g des Trithiocarbonates (IV) eingefüllt. Der Reaktor wurde dreimal entgast und dann unter Stickstoffatmosphäre die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 75°C hochgeheizt und unter Rühren 4 h polymerisiert. Dann wurde mit 0,12 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) nachinitiiert. Die Polymerisation wurde nach 48 h abgebrochen, zur Isolierung auf RT abgekühlt.

15

[0083] Anschließend wurde das Polymer in einen 4 l Polymerisationsreaktor für konventionelle radikalische Polymerisationen umgefüllt und das Polymerisat mit 635 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Acrylsäure, 100 g N-tert.-Butylacrylamid, 15 g Maleinsäureanhydrid, 10 g Benzoinacrylat, 150 g Aceton sowie 300 g Siedegrenzenbenzin verdünnt.

20

[0084] Nach 20 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 80°C hochgeheizt. Bei einer Produkttemperatur von 60°C werden 0,20 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) hinzugegeben. Nach 2 h wurde mit 0,20 g Vazo 67<sup>TM</sup> nachinitiiert, nach 3 h mit 300 g Siedegrenzenbenzin 60/95 und 100 g Aceton verdünnt, nach 6 h mit 200 g Siedegrenzenbenzin 60/95 und 100 g Aceton verdünnt und mit 0,2 g Vazo 67<sup>TM</sup> nachinitiiert, und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.

25

[0085] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer auf 40% durch Aceton/Siedegrenzenbenzin (1 : 2) verdünnt und dann mit 30 Gewichtsanteilen Regalite R91<sup>TM</sup> (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt. Das Acrylatblockcopolymer wird in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran gepräerten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m<sup>2</sup> Masseauftrag beschichtet. Die hergestellten Muster wurden mit 6 Durchläufen durch eine UV-Anlage der Fa. Eltosch, ausgestattet mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler, und einer Bahngeschwindigkeit von 20 m/min bestrahlt. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1 und TB2 ausgetestet.

30

35

## Beispiel 6

[0086] In einem 1000 ml Polymerisationsreaktor, ausgestattet mit einem Heizbad, einem Rückflußkühler, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Ankerührer, wurden 400 g Acrylsäuretriacontylester, 133 g Siedegrenzenbenzin 60/95, 0,12 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont), 15 g Aceton und 2,00 g des Trithiocarbonates (IV) eingefüllt. Der Reaktor wurde dreimal entgast und dann unter Stickstoffatmosphäre die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 75°C hochgeheizt und unter Rühren 4 h polymerisiert. Dann wurde mit 0,12 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) nachinitiiert. Die Polymerisation wurde nach 48 h abgebrochen, zur Isolierung auf RT abgekühlt.

40

[0087] Anschließend wurde das Polymer in einen 4 l Polymerisationsreaktor für konventionelle radikalische Polymerisationen umgefüllt und das Polymerisat mit 300 g n-Butylacrylat, 300 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Acrylsäure, 100 g Methylacrylat, 15 g Maleinsäureanhydrid, 85 g Ethylacrylat, 150 g Aceton sowie 300 g Siedegrenzenbenzin 60/95 verdünnt.

45

[0088] Nach 20 Minuten Durchleiten von Stickstoffgas und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 80°C hochgeheizt. Bei einer Produkttemperatur von 60°C werden 0,20 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) hinzugegeben. Nach 2 h wurde mit 0,20 g Vazo 67<sup>TM</sup> nachinitiiert, nach 3 h mit 300 g Siedegrenzenbenzin 60/95 und 100 g Aceton verdünnt, nach 6 h mit 200 g Siedegrenzenbenzin 60/95 und 100 g Aceton verdünnt und mit 0,2 g Vazo 67<sup>TM</sup> nachinitiiert, und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.

50

[0089] Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer auf 35% durch Aceton/Siedegrenzenbenzin (1 : 2) verdünnt, mit 0,3 Gewichtsanteilen Aluminiumacetylacetonat bezogen auf das Polymer abgemischt, dann mit 20 Gewichtsanteilen Regalite R91<sup>TM</sup> (Fa. Hercules) bezogen auf den Polymeranteil abgemischt und anschließend über einen Streichbalken mit einem konventionellen Rakel auf einen mit Saran gepräerten 23 µm dicken PET-Träger beschichtet. Anschließend wurde für 10 Minuten bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Der Masseauftrag auf dem Trägermaterial betrug anschließend 50 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1 und TB2 ausgetestet.

55

60

## Beispiel 7

[0090] In einem 4000 ml Polymerisationsreaktor, ausgestattet mit einem Heizbad, einem Rückflußkühler, einem Stickstoffeinleitungsrohr und einem Ankerührer, wurden 850 g 2-Ethylhexylacrylat, 850 g n-Butylacrylat, 50 g Acrylsäure, 50 g N-tert.-Butylacrylamid, 133 g Siedegrenzenbenzin 60/95, 500 g Aceton und 10 g Trithiocarbonat (IV) eingefüllt. Der Reaktor wurde dreimal entgast und dann unter Stickstoffatmosphäre die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 70°C hochgeheizt und 0,80 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) hinzugegeben. Nach 2 h Polymerisationszeit wurde mit 0,80 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) nachinitiiert. Nach 5 und 10 Stunden wurde mit jeweils 600 g Aceton/Siedegrenzenbenzin (4 : 1) verdünnt. Nach 48 Stunden Reaktionszeit wurden 200 g Acrylsäuretriacontylester und 133 g

65

# DE 101 29 609 A 1

Siedegrenzenbenzin 60/95 hinzugegeben und mit 0.4 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) nachinitiiert. Nach weiteren 12 h Reaktionszeit wurde wiederum mit 0.4 g Vazo 67<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) nachinitiiert und nach 48 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0091] Das Blockcopolymer wurde auf 30% Siedegrenzenbenzin verdünnt, mit 0,3 Gewichtsanteilen Aluminiumacetat bezogen auf das Polymer abgemischt und mit 15 Gewichtsanteilen Regalite R91<sup>TM</sup> (Fa. Hercules), bezogen auf den Polymeranteil, abgemischt und anschließend über einen Streichbalken mit einem konventionellen Rakel auf einen mit Saran geprägten 23 µm dicken PET-Träger beschichtet. Anschließend wurde für 10 Minuten bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Der Masseauftrag auf dem Trägermaterial betrug anschließend 50 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1 und TB2 ausgetestet.

10

## Resultate

[0092] In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften der in den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Massen aufgelistet.

15

20

25

30

Beispiel	SSZ RT /TA	KK auf PE / TB1	KK auf PP /TB2
1	582	6.2	7.0
2	420	6.6	7.8
3	466	6.1	6.9
4	398	6.0	7.2
5	502	6.1	7.0
6	607	5.1	5.4
7	1254	5.2	6.2

SSZ: Scherstandzeiten in min

KK: Klebkraft in N/cm

35

40

45

[0093] Die Beispiele 1 und 2 belegen, daß sich mit den erfindungsgemäßen Acrylathafklebemassen mit Regalite R91<sup>TM</sup> hohe Klebkräfte auf unpolaren Oberflächen realisieren lassen. Die Klebemassen wurden aus der Schmelze als Hotmelt aufgetragen und mit Elektronenstrahlen vernetzt. Die Beispiele 3 und 4 wurden ebenfalls aus der Schmelze aufgetragen, wurden aber mit UV-Licht vernetzt. Auch hier wurden mit 30% Regalite R91<sup>TM</sup> etwas höhere Klebkräfte auf PE und PP erzielt. Beispiel 5 besitzt eine etwas andere Comonomer Zusammensetzung, wurde aber ebenfalls mit 20% Regalite R91<sup>TM</sup> abgemischt, aus der Schmelze beschichtet und mit UV-Licht vernetzt. Beispiel 6 wurde dagegen aus Lösung aufgetragen und mit einem Aluminiumchelat thermisch vernetzt. Auch hier wurden mit 20% Regalite R91<sup>TM</sup> Klebkräfte von 6 N/cm auf PE und PP realisiert. Beispiel 7 besitzt einen relativ geringen Anteil aliphatischen Anteil und eine invers aufgebaute Blockstruktur P(B)-P(A)-P(B). Auch dieses Polymer wurde mit aus Lösung beschichtet und mit Aluminiumchelat thermisch vernetzt.

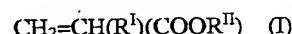
[0094] Alle dargestellten Haftklebemassen sind sehr klar und transparent, obwohl Regalite R91<sup>TM</sup> ein sehr unpolares Harz ist und üblicherweise nicht verträglich mit Polyacrylaten ist.

## Patentansprüche

50

1. Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymeren mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zu mindest einem Monomeren A1 besteht,
- das zumindest eine Monomer A1 ein acryliertes Makromonomer entsprechend der allgemeinen Formel



60

darstellt, wobei R<sup>I</sup> = H oder CH<sub>3</sub> und R<sup>II</sup> ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen ist, und wo bei das mittlere Molekulargewicht M<sub>N</sub> des zumindest einen Makromonomers zwischen 492 g/mol und 30.000 g/mol liegt.

65

– P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zu mindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von -80°C bis +20°C aufweist,

- die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.

2. Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomer A3 für die Komponente A zusätzlich zumindest eine Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen eingesetzt wird.

3. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A sich wie folgt zusammensetzt:  
 – 50 bis 100 Gew.-% Makromonomere entsprechend Monomer A2,  
 – 0 bis 50 Gew.-% Vinylverbindungen mit einer Glasübergangstemperatur von +20 bis +175°C.

4. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Sinne des Monomers A1 als Rest R<sup>II</sup> ein (wie gearteter) Alkylrest mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen gewählt wird.

5. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Sinne des Monomers A2 hydrierte Ethylen/Propylen-Makromonomere und/oder hydrierte Ethylen/Butylen-Makromonomere, welche eine Erweichungstemperatur von nicht über 0°C besitzen und als Endgruppe eine Acrylat- oder Methacrylatfunktion tragen, eingesetzt werden.

6. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B sich zumindest teilweise aus den Monomeren zusammensetzt, welche aus den folgenden Gruppen gewählt werden:

(a) Acrylsäure- und Methacrylsäure-Derivate nach der allgemeinen Formel



wobei R<sup>III</sup> = H oder CH<sub>3</sub> ist und R<sup>IV</sup> eine lineare oder verzweigte aliphatische Alkylkette mit 2 bis 20, bevorzugt mit 4 bis 14, insbesondere mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellt,  
 (b) Vinylverbindungen; insbesondere solche, welche eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweisen, die zur Vernetzung befähigt sind,

wobei sich die Komponente B insbesondere zusammensetzt aus 60 bis 100 Gew.-% Verbindungen aus der Gruppe (a) und 0 bis 40 Gew.-% Verbindungen aus der Gruppe (b).

7. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eines der Monomere der Komponente B, bevorzugt im Sinne der Gruppe (b), derart gewählt wird, daß es eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, welche zu einer Vernetzungsreaktion für der Blockcopolymere genutzt werden können, besonders zu einer thermischen oder strahlenchemischen Vernetzung, ganz besonders zu einer Vernetzung, welche durch UV-Strahlen oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen und/oder unterstützt wird.

8. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B derart gewählt wird, daß die Polymerblöcke P(B) in der Lage sind, eine Zwei-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymerblöcken P(A) auszubilden.

9. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymere ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 80.000 und 450.000 g/mol aufweisen.

10. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers liegt.

11. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, Harze, und/oder daß Additive, insbesondere Vernetzer, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel, zugesetzt sind.

12. Verwendung einer Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche für ein ein- oder doppelseitig mit der Haftklebemasse ausgerüstetes Klebeband, insbesondere für ein Klebeband für Verklebungen auf unpolaren Oberflächen, wobei die Haftklebemasse – bevorzugt aus der Schmelze – als ein- oder doppelseitiger Film auf einen Träger aufgetragen ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Darstellung des Blockcopolymers durch eine Thioester- oder eine Trithiocarbonat-kontrollierte radikalische Polymerisation.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



US 20030096111A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2003/0096111 A1**  
**Husemann et al.** (43) **Pub. Date:** **May 22, 2003**

---

(54) **PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE,  
PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES**

(76) Inventors: **Marc Husemann**, Hamburg (DE);  
**Stephan Zollner**, Hamburg (DE)

Correspondence Address:  
**WILLIAM GERSTENZANG**  
**NORRIS, MC LAUGHLIN & MARCUS, P.A.**  
**220 EAST 42ND STREET, 30TH FLOOR**  
**NEW YORK, NY 10017 (US)**

(21) Appl. No.: **10/152,089**

(22) Filed: **May 21, 2002**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jun. 20, 2001 (DE)..... 101 29 609.6

**Publication Classification**

(51) **Int. Cl. 7** ..... **B32B 7/12**

(52) **U.S. Cl.** ..... **428/355 AC**

(57) **ABSTRACT**

A pressure sensitive adhesive based on block copolymers which have at least one unit composed of a series of three alternating polymer blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a homopolymer or copolymer block formed from a component A which itself comprises at least one acrylated macromonomer of general formula



in which R' = H or CH<sub>3</sub> and R'' is an aliphatic linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated, alkyl radical having more than 30 carbon atoms, and the average molecular weight M<sub>n</sub> of said at least one macromonomer being between 492 g/mol and 30 000 g/mol,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block formed from a monomeric component B which itself comprises at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from -80° C. to +20° C., and

the polymer blocks P(A) being immiscible with the polymer blocks P(B).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE, PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES

[0001] The invention relates to pressure sensitive adhesives based on block copolymers, said block copolymers comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A), composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) surrounding the middle polymer block P(B), or the unit P(B)-P(A)-P(B), composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) surrounding the middle polymer block P(A), to the use of such adhesives, and to a process for preparing them.

[0002] In industry, hotmelt processes operating with solventless coating technology are of growing importance in the preparation of pressure sensitive adhesives. In general, environmental regulations and increasing costs are forcing forward the development process of such adhesives. Besides SIS (styrene-isoprene-styrene copolymers) systems, acrylic polymers are increasingly being applied from the melt as a polymer film to backing materials. Moreover, for specialty applications, pressure sensitive adhesive tapes which feature very low outgassing are needed. This is something which can be ensured only by means of hotmelt processes, since conventional coatings applied from solution always still contain small fractions of residual solvent.

[0003] Additionally, there is a growing need for acrylic pressure sensitive adhesives on apolar surfaces. In industry, the use of plastics is on the increase, owing to the weight reduction they offer as compared with conventional metals, and, accordingly, adhesive bonds are being formed more and more on these substrates. Since the large number of their ester groups makes polyacrylates relatively polar, bond strength can be increased only by using resins of similar polarity. Although these resins exhibit good bond strength on polar surfaces such as steel, their bond strengths to apolar surfaces are mediocre and inadequate for the majority of applications.

[0004] U.S. Pat. No. 4,418,120 A describes crosslinked pressure sensitive adhesives comprising rosin ester resins, which possess good bond strength to polypropylene. Owing to the unsaturated nature of the resin, however, the UV stability of these adhesives is poor. The bond strengths to the apolar surfaces as well are relatively low.

[0005] U.S. Pat. No. 4,726,982 A describes crosslinked pressure sensitive adhesives featuring high bond strength to inks and paints. The copolymers of acrylic esters and N-vinyl-2-pyrrolidone are blended with tackifiers such as poly(isobornyl methacrylate), pentaerythritol esters of resins, and mixed aliphatic/aromatic resins.

[0006] Here again, relatively polar resins are used to increase the bond strength to apolar surfaces. The tackifiers mostly described, however, possess unsaturated compounds which, in the hotmelt process, can lead to instances of gelling; additionally, after bonding, the unsaturated compounds undergo aging or weathering under UV light and, accordingly, the adhesive properties suffer over a prolonged period of time.

[0007] In EP 0 707 604 A1, polyethylene/butylene macromonomers are used for copolymerization with acrylates. As a result, phases are formed which have a low glass transition temperature, which in turn allow the adhesives to flow on apolar surfaces and thus ensure high bond strengths

to PE and PP. A disadvantage is the poor conversion of the polymerization process described. Furthermore, the macromonomers are copolymerized randomly, and so no domains are able to form. Such domains would offer regions in which even very apolar resins would be soluble. With these pressure sensitive adhesive tapes, therefore, only a relatively low bond strength to apolar surfaces is attained.

[0008] Furthermore, the polyacrylates described are very difficult to process as hotmelts because the high residual monomer fractions impact negatively on the concentration process, and migration within the pressure sensitive adhesive tape can have an adverse effect on the long-term adhesive properties.

[0009] In contrast, styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymers are widespread as elastomers for hotmelt-processable pressure sensitive adhesives [preparation processes: U.S. Pat. No. 3,468,972 A; U.S. Pat. No. 3,595,941 A; use in pressure sensitive adhesives: U.S. Pat. No. 3,239,478 A; U.S. Pat. No. 3,935,338 A] with high bond strength to apolar surfaces. Their effective processability is achieved by means of a relatively low molecular weight and by means of a specific morphology [EP 0 451 920 B1]. These pressure sensitive adhesives can be crosslinked very effectively with UV light in the presence of photoinitiators or with electron beams, since the middle blocks contain a large number of double bonds.

[0010] Nevertheless, these elastomers are not without their disadvantages, such as, for example, severe aging under UV light (i.e., in daylight too) and in an oxygen/ozone atmosphere. Moreover, owing to the formation of hard block domains comprising the hard polystyrene end blocks, effective flow on apolar surfaces is prevented. The same applies to other block copolymers which possess a middle block containing at least one double bond [U.S. Pat. No. 5,851,664 A].

[0011] Another very unfavorable property of styrene-isoprene-styrene block copolymers for the application is the relatively low thermal shear strength. These pressure sensitive adhesives, accordingly, are unsuited to applications within relatively high temperature ranges.

[0012] U.S. Pat. No. 5,314,962 A describes A-B-A block copolymers as elastomers for adhesives, which possess A domain formation as their cohesion-forming feature. As a result of the selection of the comonomers used, however, only low bond strengths can be realized on apolar surfaces. Additionally, these polymers are not compatible with highly apolar resins.

[0013] EP 0 921 170 A1 describes A-B-A block copolymers which have been modified with additions of resin. Here again, owing to the selection of the comonomers and added resins, only low bond strengths can be realized on apolar surfaces.

[0014] EP 0 408 429 A1 and EP 0 408 420 A1 described A-B-A block copolymers which, however, were synthesized by living anionic polymerization. Because of the absence of an acrylic acid fraction, however, these polymers are unsuited to use as pressure sensitive adhesives, since the internal cohesion of the middle block is too low and at least a low fraction of polar monomers is required for bonds to steel. Because of the anionic polymerization, it is not possible to use acrylic acid comonomers or other hydroxyl-

THIS PAGE BLANK (uspto)

functionalized acrylate comonomers, such as hydroxyethyl acrylate, for example. And, again, highly efficient flow on apolar surfaces is prevented by the use of the conventional domain-forming polymers, such as PMMA or polystyrene.

[0015] In U.S. Pat. No. 5,166,274 A, this acrylic acid deficiency is compensated by hydrolyzing block copolymers of tert-butyl methacrylate in order to liberate the carboxylic acid function. On the industrial scale, however, this method cannot be applied to pressure sensitive adhesives, since the hydrolysis step is very costly and time consuming.

[0016] In U.S. Pat. No. 6,069,205 A1, diblock and triblock copolymers are described which are prepared by an atom transfer polymerization and utilized for adhesives. This method too is unsuitable for preparing pressure sensitive adhesives, since it uses relatively high catalytic amounts of heavy metal compounds which would have to be removed, in a cumbersome operation, by extraction processes.

[0017] EP 1 008 640 A1 describes styrene block copolymers comprising an acrylate middle block composed, however, of the common  $C_2$  to  $C_{14}$  alkyl acrylates. Because of the restriction of the comonomers and, associated therewith, the restriction of the resins which can be used, only low bond strengths to apolar substrates are achievable with these polymers. Moreover, metal salts are used to prepare these polymers too (in analogy to U.S. Pat. No. 6,069,205 A), which would have to be removed, again a cumbersome operation, for pressure sensitive adhesive tape applications.

[0018] It is an object of the invention to provide improved pressure sensitive adhesives based on polyacrylate which do not have the disadvantages of the prior art, or in which said disadvantages are reduced.

[0019] Surprisingly and unforeseeably for the skilled worker, this object is achieved by the inventive pressure-sensitive adhesives as specified in the claims. The main claims relate in particular to pressure sensitive adhesives which have an aging behavior better than that of SIS compositions, a bond strength to apolar surfaces which is higher than that of the conventional, prior art A-B-A polyacrylate pressure sensitive adhesives, and an excellent compatibility with very apolar resins.

[0020] The invention accordingly provides a pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, said three successive polymer blocks being chosen in alternation from the group of the polymer blocks P(A) and P(B), wherein

[0021] P(A) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component A which is composed of at least one monomer A1,

[0022] said at least one monomer A1 being an acrylated macromonomer of the general formula



[0023] in which  $R^I=H$  or  $CH_3$  and  $R^{II}$  is an aliphatic linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated alkyl radical having more than 30 atoms, the average molecular weight  $M_n$  of said at least one macromonomer being between 492 g/mol and 30 000 g/mol,

[0024] P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from  $-80^\circ C$ . to  $+20^\circ C$ . and

[0025] the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B).

[0026] Accordingly, the block copolymers of the inventive pressure sensitive adhesive comprise at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) enclosing the middle polymer block P(B), and/or the structural unit which is inverse to this, i.e., at least the unit P(B)-P(A)-P(B) composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) enclosing the middle polymer block P(A), subject to the above-described provisos for the polymer blocks P(A) and P(B).

[0027] The block copolymers for the pressure sensitive adhesive of the invention can be prepared and used to advantage in a very wide variety of structures. Explicitly, reference may be made to linear or branched chains of the polymer blocks P(A) and P(B), corresponding for example to a general structure  $[P(A)-P(B)]_n$ , to star polymers of P(A) and P(B), corresponding for example to the general structures  $[[P(A)-P(B)]_n]_m X$  or  $[[P(B)-P(A)]_n]_m X$  or  $[[P(A)-P(B)]_n]_m X [P(A)-P(B)]_p]_q$ , or to the general structures  $[[P(A)-P(B)]_n]_m XL_p$  or  $[[P(B)-P(A)]_n]_m XL_p$ , in which L here can denote different radicals. The enumeration of these structures is intended only by way of example, without representing any limitation. The structures also embrace all of the "asymmetric" structures in which all of the polymer blocks P(A) and P(B) meet per se the definitions set out above, but in which the indices n, m, p and q imply only the multiple occurrence of the individual units but not their chemical or structural identity. L can with preference be radicals which, for example, represent poly(meth)acrylates but which do not inherently have a block structure. Also included here are homopolymers of the components A or B.

[0028] In one procedure which is advantageous in the sense of the invention, macromonoers A1 used comprise hydrogenated ethylene/propylene macromonomers and/or hydrogenated ethylene/butylene macromonomers which possess a glass transition temperature of not more than  $0^\circ C$ . and carry an acrylate or methacrylate end group.

[0029] One very preferred example used is Kraton L-1253<sup>TM</sup> (Shell AG). Kraton Liquid L-1253<sup>TM</sup> (Shell AG) is a macromonomer having a molecular weight of 4 000 g/mol, is methacrylate functionalized, and possesses a saturated poly(ethylene/butylene) unit as aliphatic side chain.

[0030] In a procedure which is very advantageous in the sense of the invention, the macromonomers used comprise aliphatic acrylates, such as triacontanyl acrylate, and also higher homologs.

[0031] In order to obtain good immiscibility of the polymer blocks P(A) and of the polymer blocks P(B) it is of advantage to make these blocks highly different in polarity and so to ensure optimum phase formation. It is therefore advantageous to choose preferably apolar monomers as a further monomers of component A for the synthesis of the polymer blocks P(A).

[0032] For improved phase separation it is also possible to copolymerize monomers having a high glass transition temperature for the polymer blocks P(A).

THIS PAGE BLANK (USP10)

[0033] Advantageous examples which are used as comonomers for component A1 are vinyl aromatics, methyl methacrylates, cyclohexyl methacrylates, and isobornyl methacrylates. Particularly preferred examples are methyl methacrylate and styrene.

[0034] As component A it is also possible to use mixtures of the above-described macromonomers with the monomers set out below that are used to form the polymer blocks P(B), provided the mixing proportions are chosen so that the phase separation of the polymer blocks P(A) and P(B) is still ensured.

[0035] In an advantageous development of the pressure sensitive adhesive of the invention, component B is composed at least in part of monomers B1 which are chosen from the following groups:

[0036] (a) acrylic and methacrylic acid derivatives of the general formula



[0037] in which  $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}^{\text{IV}}$  represents a linear or branched aliphatic alkyl chain having from 2 to 20, preferably from 4 to 14, in particular from 4 to 9 carbon atoms,

[0038] (b) vinyl compounds, especially those which have one or more functional groups capable of crosslinking,

[0039] component B being composed in particular of from 60 to 100% by weight of compounds from group (a) and from 0 to 40% by weight of compounds from group (b).

[0040] In one advantageous variant of the pressure sensitive adhesive of the invention, it is possible for group (a) to use acrylic monomers of the general formula (II) in which the group  $-\text{OR}^{\text{IV}}$  constitutes or comprises a functional group for crosslinking of the pressure sensitive adhesive.

[0041] Preferred examples of group (a) monomers are n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate and their branched isomers, such as 2-ethylhexyl acrylate, for example. Furthermore, the methacrylates corresponding to the abovementioned acrylates are among preferred examples of the group (a) monomers. Compounds which lend themselves outstandingly to use as group (a) monomers are, additionally, isobutyl acrylate, isoctyl acrylate, and isobornyl acrylate.

[0042] Vinyl compound group (b) monomers here are all monomers containing a vinylous double bond capable of polymerization, especially those in which this double bond is activated for polymerization by functional groups. In this sense it is also possible to classify (meth)acrylates within the group of the vinyl monomers.

[0043] In respect of group (b) it is preferred to use monomers which lower the glass transition temperature of the polymer block P(B), alone or in combination with other monomers, especially those from groups (a) or (b), to below 20° C.

[0044] In one very advantageous embodiment of the invention, at least one of the monomers of component B, especially at least one of the group (b) monomers, is chosen such that it contains one or more functional groups which

can be used for a crosslinking reaction of the block copolymer, especially for a thermal or radiation-chemical crosslinking, and, very particularly, for a crosslinking which is induced and/or assisted by UV radiation or by irradiation with electron beams.

[0045] With particular advantage, these can be (meth) acrylic derivatives containing unsaturated alkyl radicals in the radical  $\text{R}^{\text{VI}}$ , of the general formula



[0046] in which  $\text{R}^{\text{V}}=\text{H}$  or  $\text{CH}_3$ . Preferred for  $\text{R}^{\text{VI}}$  are alkyl radicals having from 3 to 14 carbon atoms which contain at least one C—C double bond. For acrylates modified with double bonds, allyl acrylate and acrylated cinnamates are particularly advantageous. Additionally here and with great preference it is also possible to use acrylic monomers of the general formula (III) in which the group  $-\text{OR}^{\text{VI}}$  represents another functional group for crosslinking of the adhesive or comprises one or more further and/or different functional groups for crosslinking of the adhesive.

[0047] Moreover, it is also possible, very advantageously, to use as group (b) monomers vinyl compounds having further double bonds which do not react during the (radical) polymerization. Particularly preferred examples are isoprene and butadiene.

[0048] Preferred examples of group (b) monomers further include vinyl acetate, acrylamides, photoinitiators functionalized with at least one double bond, tetrahydrofuryl acrylate, hydroxy-functionalized (meth)acrylates, carboxyl-functionalized (meth)acrylates, amine- or amide-functionalized (meth)acrylates, and also vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, vinyl compounds containing aromatic ring systems and heterocyclic systems in  $\alpha$  position, especially vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, and acrylonitrile.

[0049] As group (b) monomers it is also possible to use, with advantage, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl ethacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, benzoin acrylate, acrylated benzophenone, acrylamide, and glyceridyl methacrylate.

[0050] In another very advantageous embodiment of the inventive pressure sensitive adhesive, functional groups capable of crosslinking are introduced which are capable of a crosslinking reaction under the effect of thermal energy. Greatly preferred in this context are hydroxyl, carboxyl, epoxy, amide, acid isocyanato or amino groups.

[0051] For preparing the block copolymers used for the pressure sensitive adhesives of the invention it is possible in principle to use any polymerization which proceeds in accordance with a controlled-growth radical mechanism, such as, for example, GTRP (group-transfer radical polymerization), ATRP (atom-transfer radical polymerization), nitroxide/TEMPO controlled polymerization or, very preferably, the RAFT process (radical addition fragmentation chain transfer) or a modified RAFT process.

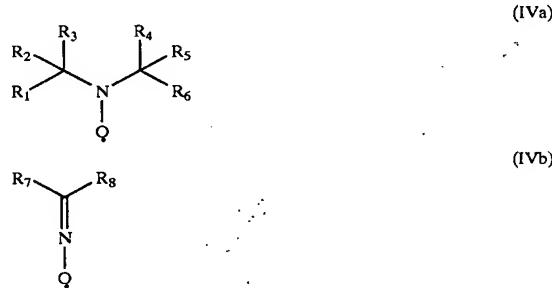
[0052] Alternatively, the polymers may also be prepared by a living anionic polymerization, sequentially or using a difunctional initiator. A prerequisite for this is that the monomers used do not include any compounds which might interrupt or terminate the anionic polymerization.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0053] The polymerization can be conducted in the presence of an organic solvent or in the presence of water, or in mixtures of organic solvents and/or water, or else without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. Depending on conversion, temperature, and method, the polymerization time is between 6 and 72 hours.

[0054] In the case of solution polymerization, the solvents used are preferably esters of saturated carboxylic acids (such as ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane or n-heptane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), aromatic solvents (such as toluene or xylene), special boiling point spirit, or mixtures of these solvents. For polymerization of the very apolar macromonomers it is very preferable to use for polymer block P(A) apolar solvents, such as aliphatic hydrocarbons or special boiling point spirits. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers for the polymerization. Polymerization initiators used are customary radical-forming compounds such as, for example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Initiator mixtures are also outstandingly suitable.

[0055] If the polymers are prepared by TEMPO- or nitroxide-controlled controlled-growth radical polymerization, then for the purpose of radical stabilization, nitroxides of type (IVa) or (IVb) are used:



[0056] in which R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, and R<sub>8</sub> independently of one another denote the following compounds or atoms:

[0057] i) halides, such as chlorine, bromine or iodine

[0058] ii) linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having from 1 to 20 carbon atoms, which can be saturated, unsaturated, and aromatic,

[0059] iii) esters —COOR<sub>9</sub>, alkoxides —OR<sub>10</sub> and/or phosphonates —PO(OR<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, in which R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> and R<sub>11</sub> are radicals from group ii).

[0060] The compounds (IVa) or (IVb) may also be attached to polymer chains of any kind and can therefore be used for constructing the block copolymers, as macroradicals or macroregulators.

[0061] As controlled regulators for the polymerization it is more preferred to use compounds of the following types:

[0062] 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxy-

limine-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-t-butyl-PROXYL, 3,4-di-t-butyl-PROXYL

[0063] 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

[0064] N-tert-butyl 1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide

[0065] N-tert-butyl 1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide

[0066] N-tert-butyl 1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0067] N-tert-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0068] N-(1-phenyl-2-methylpropyl) 1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide

[0069] di-t-butyl nitroxide

[0070] diphenyl nitroxide

[0071] t-butyl t-amyl nitroxide.

[0072] As a further controlled polymerization method, use may be made of atom transfer radical polymerization (ATRP), in which preferably monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides are used as initiators and the halide(s) is (are) abstracted using complexes of Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Cu, Ag or Au [EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1]. The various possibilities of ATRP are described further in the documents U.S. Pat. No. 5,945,491 A, U.S. Pat. No. 5,854,364 A, and U.S. Pat. No. 5,789,487 A.

[0073] The block copolymer can also be prepared by anionic polymerization. In this case the reaction medium used preferably comprises inert solvents, such as aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, or else aromatic hydrocarbons, for example.

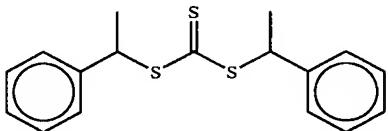
[0074] The living polymer is generally represented by the structure P(B)-M, in which M is a metal from Group I of the Periodic Table, such as lithium, sodium or potassium, for example. The molecular weight of the polymer is determined by the ratio of initiator to monomer. In order to construct the block structure, the monomers for block P(A) are added, after which the monomer(s) for block P(B) is (are) added in order to prepare the polymer block P(B)-P(A)-P(B). Alternatively, P(B)-P(A)-M can be coupled by a suitable difunctional compound. In this way, star block copolymers [P(B)-P(A)]<sub>n</sub>X are also obtainable. Examples of suitable polymerization initiators include n-propyllithium, n-butyllithium, 2-naphthyllithium, cyclohexyllithium and octyllithium, without wishing this enumeration to constitute any unnecessary restriction.

[0075] Furthermore, it is also possible to use difunctional initiators, such as 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithiobutane or 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithioisobutane. Coinitiators can also be used. Examples of suitable coinitiators include lithium halides, alkali metal alkoxides, and alkylaluminum compounds. This technique is also known as ligated anionic polymerization.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

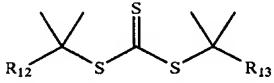
[0076] As a very preferred variant for the preparation a modified RAFT process (reversible addition-fragmentation chain transfer) is carried out. The RAFT process is described in detail in the documents WO 98/01478 A1 and WO 99/31144 A1, although the reaction regime described could not be used to prepare any materials suitable for pressure sensitive adhesives. Suitable with particular advantage for preparing the block copolymers used for the pressure sensitive adhesives of the invention are trithiocarbonates [Macromolecules 2000, 33, 243-245], in which case, in a first step, monomers for the end blocks are polymerized and, in a second step, the middle block is polymerized. Following the polymerization of the end blocks, the reaction can be terminated and reinitiated. As a result of repeated initiation the conversion achieved—in contrast to the original RAFT process—is good, so that the block copolymers prepared can also be used as acrylic pressure sensitive adhesives. It is also possible to carry out polymerization sequentially without interrupting the reaction. In one very advantageous variant, the trithiocarbonate (V) is used for the polymerization, particularly of acrylates:

(V)

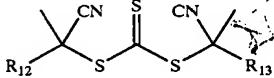


[0077] More suitable for the polymerization of methacrylates are trithiocarbonates of types (VI) and (VII)

(VI)



(VII)



[0078] in which R<sub>12</sub> and R<sub>13</sub> can be identical or different and comprise H, methyl, halides such as chlorine, bromine or iodine, for example, linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having 2 to 20 carbon atoms, which can be saturated, unsaturated or aromatic, esters —COOR, alkoxides —OR and heterocycles having up to 20 carbon atoms.

[0079] The block copolymer used for the pressure sensitive adhesives of the invention is processed further conventionally from solution or from the melt. For processing from the melt, the block copolymer is removed from the solvent in a concentrative extruder under reduced pressure, in which case it is possible, for example, to use single-screw or twin-screw extruders. Twin-screw extruders can with advantage be operated in corotating or counterrotating mode.

[0080] For the inventive pressure sensitive adhesive it is of advantage if the block copolymers have an average molecular weight M<sub>n</sub> (numerical average) of between 5 000 and 600 000 g/mol, in particular between 80 000 and 450 000 g/mol.

[0081] The fraction of the polymer blocks P(B) is preferably between 10 and 60% by weight, in particular between 50 and 40% by weight, of the overall block copolymer.

[0082] For its advantageous further development, up to 50% by weight, in particular from 20 to 40% by weight, of resins are added to the pressure sensitive adhesive of the invention. Examples of resins that can be used include terpene resins, terpene-phenolic resins, C<sub>5</sub> and C<sub>9</sub> hydrocarbon resins, pinene resins, indene resins, and rosins, alone or in combination with one another. In principle, though, it is possible to use any resins which are soluble in the corresponding polymer; in particular, mention may be made of all aliphatic, aromatic and alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on pure monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and natural resins.

[0083] For a very preferred development, highly apolar hydrogenated or partly hydrogenated hydrocarbon resins are admixed to the block copolymer, and take up residence preferentially in the P(A) domains. As a commercially available resin, mention may be made here of Regalite R 91™ from Hercules.

[0084] Independently of the admixture of resin, it may further be advantageous to add further additives, particularly compounding agents, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, expandants, accelerators and/or fillers (for example, carbon black, TiO<sub>2</sub>, solid or hollow beads of glass or other materials, nucleators). Additionally and optionally, crosslinkers are added to the block copolymer. Suitable crosslinkers include, for example, metal chelates, polyfunctional isocyanates, polyfunctional amines or polyfunctional alcohols. It is also possible to use polyfunctional acrylates with advantage as crosslinkers for actinic radiation.

[0085] Alternatively, UV photoinitiators are added to the block copolymers. Useful photoinitiators whose use is very favorable include benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, for example, substituted acetophenones, such as 2,2-diethoxyacetophenone (available as Irgacure 651 from Ciba Geigy), 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, dimethoxyhydroxyacetophenone, for example, substituted alpha-ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxypropiophenone, for example, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, for example, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(O-ethoxycarbonyl)oxime, for example. Additionally, polymers used for the pressure sensitive adhesives of the invention can be UV-crosslinked directly, without adding UV photoinitiators, if photoinitiators have been copolymerized in the polymer. In general, coinitiators or accelerators assist the crosslinking. It is possible to use all UV-crosslinking-accelerating substances which are known to the skilled worker.

[0086] A further development which makes the process for preparing the pressure sensitive adhesives of the invention particularly advantageous for the preparation of, for example, adhesive tapes is distinguished by the further processing of the blended pressure sensitive adhesive from solution or the melt and by its application in particular to a backing.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0087] Usable backing materials for adhesive tapes, for example, include those materials which are customary and familiar to the skilled worker, such as films (polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), webs, foams, wovens and scrimmed films, and also release paper (glassine, HDPE, LDPE). This list is not intended to be conclusive.

[0088] In the case of crosslinking of the pressure sensitive adhesive, said adhesive is treated preferably with actinic radiation. Crosslinking of the hotmelt pressure sensitive adhesives of the invention takes place by brief UV exposure in the range from 200 to 400 nm using commercial high or medium pressure mercury lamps with an output of, for example, from 80 to 200 W/cm, or by means of thermal crosslinking within a temperature range between 70 and 140° C., or by means of ionizing radiation, such as by electron beam curing, for example. For UV crosslinking it may be appropriate to adapt the lamp output to the belt speed or, in the case of slow travel, to partially shade off the belt in order to reduce its heat exposure. The exposure time depends on the model and output of the radiation sources in question.

[0089] The invention further provides for the use of a pressure sensitive adhesive as described above for an adhesive tape provided on one or both sides with the pressure sensitive adhesive, particularly for an adhesive tape for bonds to apolar surfaces, said adhesive tape being produced preferably by applying the pressure sensitive adhesive from the melt to a backing.

[0090] Finally, the invention also embraces a process for preparing a pressure sensitive adhesive as set out hereinabove, in which the block copolymer is prepared by a thioester- or thiocarbonate-controlled radical polymerization.

## EXAMPLES

[0091] The purpose of the examples below is to illustrate the invention, without wishing to subject it to any unnecessary restriction.

Substance	Manufacturer	Chemical composition
Vazo 67	DuPont	2,2'-azobis(2-ethylpropionitrile)
Regalite R91	Hercules	fully hydrogenated hydrocarbon resin, $M_n = 500$ g/mol, polydispersity = 1.4 Softening range: 85-91° C.

[0092] Test Methods

[0093] Shear Strength (Test TA)

[0094] A strip of adhesive tape 13 mm wide was applied to a smooth, cleaned steel surface. The area of application measured 20 mm×13 mm (length×width). Subsequently, at room temperature, a 1. kg weight was fastened to the adhesive tape, and the time until the weight fell off was recorded.

[0095] The shear adhesion times recorded are each recorded in minutes and correspond to the average of three measurements.

[0096] 180° Bond Strength Test (Test TB1, TB2)

[0097] A strip 20 mm wide of an acrylic pressure sensitive adhesive applied to a polyester layer was applied in turn to PE (TB1) or PP (TB2) plates. The pressure sensitive adhesive strip was pressed down twice onto the substrate using a 2 kg weight. The adhesive tape was then immediately removed from the substrate at an angle of 180° and a speed of 300 mm/min. All of the measurements were conducted at room temperature under controlled-climate conditions.

[0098] The results are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

[0099] Gel Permeation Chromatography

[0100] The determination of the average molecular weight  $M_n$  (number average molecular weight) and  $M_w$  (weight average molecular weight) has been realized by gel permeation chromatography (size exclusion chromatography).

[0101] eluent: THF/0.1 Vol. % Trifluoroacetic acid

[0102] precolumn: PSS-SDV, 5 $\mu$ , ID 8.0 mm×50 mm

[0103] column: PSS-SDV, 5 $\mu$  linear one, 10<sup>3</sup>, 10<sup>5</sup>, and 10<sup>6</sup> each with ID 8.0 mm×300 mm

[0104] pump: TSP P 100

[0105] flux: 1.0 ml/min

[0106] concentration of the probe: 4 g/l

[0107] injection system: TSP AS 3000; volume of injected probe 100  $\mu$ l

[0108] temperature: 25° C.

[0109] detector: Shodex RI 71

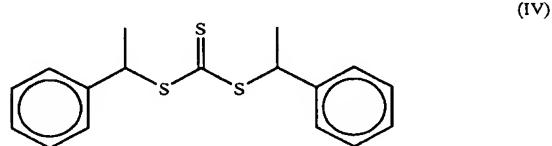
[0110] internal standard: toluene

[0111] Differential Scanning Calorimetry (DSC)

[0112] Softening temperatures are given as results from dynamic methods, such as differential scanning calorimetry, at room temperature.

[0113] Preparation of the Trithiocarbonate:

[0114] As a regulator, the following trithiocarbonate (IV) was prepared in accordance with Macromolecules 2000, 33, 243-245 and Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536.



[0115] Polymerization Procedure

Example 1

[0116] A 1 000 ml polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflux condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 400 g of triacontanyl acrylate, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 0.12 g of Vazo 67™ (from DuPont), 15 g of acetone and 2.00 g of the trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

For initiation, the mixture was heated to 75° C. and polymerization was carried out with stirring for 4 hours. Reinitiation was then carried out with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After 48 hours the polymerization was terminated and the batch was cooled to RT for isolation.

[0117] The polymer was then transferred to a 4 L polymerization reactor for conventional radical polymerizations and the polymer was diluted with 330 g of butyl acrylate, 20 g of acrylic acid, 50 g of methyl acrylate, 100 g of acetone and 200 g of special boiling point spirit. After nitrogen gas had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 80° C. with stirring. At a product temperature of 60° C., 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont) were added. After 2 hours, reinitiation was carried out with 0.12 g of Vazo 67™, after 4 hours, the mixture was diluted with 200 g of special boiling point spirit and 50 g of acetone, and reinitiated with 0.2 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

[0118] For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was diluted to 40% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and then blended with 20 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. The acrylic block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 µm thick, at an application rate of 50 g/m<sup>2</sup> from a slot die. The specimens produced were irradiated in 6 passes through a UV unit from Eltosh, equipped with a medium pressure mercury lamp, at a belt speed of 20 m/min. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

#### Example 2

[0119] The procedure of example 1 was repeated. The acrylic block copolymer was blended with 30 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. After coating from the melt, testing was carried out in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

#### Example 3

[0120] A 1 000 mL polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflux condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 360 g of triacontanyl acrylate, 40 g of isobornyl methacrylate, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 0.12 g of Vazo 67™ (from DuPont), 15 g of acetone and 2.00 g of the trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen. For initiation, the mixture was heated to 75° C. and polymerization was carried out with stirring for 4 hours. Reinitiation was then carried out with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After 48 hours the polymerization was terminated and the batch was cooled to RT for isolation.

[0121] The polymer was then transferred to a 4 L polymerization reactor for conventional radical polymerizations and the polymer was diluted with 635 g of 2-ethylhexyl acrylate, 40 g of acrylic acid, 100 g of N-tert-butylacrylamide, 15 g of maleic anhydride, 10 g of Ebecryl P36, 150 g of acetone and 300 g of special boiling point spirit.

[0122] After nitrogen gas had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 80° C. with stirring. At a product temperature of 60° C., 0.20 g

of Vazo 67™ (DuPont) were added. After 2 hours, reinitiation was carried out with 0.20 g of Vazo 67™; after 3 hours, the mixture was diluted with 300 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, after 6 hours it was diluted with 200 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, and reinitiated with 0.2 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

[0123] For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was diluted to 40% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and then blended with 20 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. The acrylic block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 µm thick, at an application rate of 50 g/m<sup>2</sup> from a slot die. The specimens produced were irradiated in 6 passes through a UV unit from Eltosh, equipped with a medium pressure mercury lamp, at a belt speed of 20 m/min. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

#### Example 4

[0124] The procedure of example 3 was repeated. The acrylic block copolymer was blended with 30 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. After coating from the melt, testing was carried out in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

#### Example 5

[0125] A 1 000 mL polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflux condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 400 g of triacontanyl acrylate, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 0.12 g of Vazo 67™ (from DuPont), 15 g of acetone and 2.00 g of the trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen. For initiation, the mixture was heated to 75° C. and polymerization was carried out with stirring for 4 hours. Reinitiation was then carried out with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After 48 hours the polymerization was terminated and the batch was cooled to RT for isolation.

[0126] The polymer was then transferred to a 4 L polymerization reactor for conventional radical polymerizations and the polymer was diluted with 635 g of 2-ethylhexyl acrylate, 40 g of acrylic acid, 100 g of N-tert-butylacrylamide, 15 g of maleic anhydride, 10 g of benzoin acrylate, 150 g of acetone and 300 g of special boiling point spirit. After nitrogen gas had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 80° C. with stirring. At a product temperature of 60° C., 0.20 g of Vazo 67™ (DuPont) were added. After 2 hours, reinitiation was carried out with 0.20 g of Vazo 67™; after 3 hours, the mixture was diluted with 300 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, after 6 hours it was diluted with 200 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, and reinitiated with 0.2 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

[0127] For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was diluted to 40% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and then blended with 30 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. The acrylic block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum drying cabinet and then coated

THIS PAGE BLANK (USPTO)

from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23  $\mu\text{m}$  thick, at an application rate of 50 g/m<sup>2</sup> from a slot die. The specimens produced were irradiated in 6 passes through a UV unit from Eltosh, equipped with a medium pressure mercury lamp, at a belt speed of 20 m/min. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

#### Example 6

[0128] A 1 000 mL polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflux condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 400 g of triacontanyl acrylate, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 0.12 g of Vazo 67<sup>TM</sup> (from DuPont), 15 g of acetone and 2.00 g of the trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen. For initiation, the mixture was heated to 75° C. and polymerization was carried out with stirring for 4 hours. Reinitiation was then carried out with 0.12 g of Vazo 67<sup>TM</sup> (DuPont). After 48 hours the polymerization was terminated and the batch was cooled to RT for isolation.

[0129] The polymer was then transferred to a 4 L polymerization reactor for conventional radical polymerizations and the polymer was diluted with 300 g of n-butyl acrylate, 300 g of 2-ethylhexyl acrylate, 40 g of acrylic acid, 100 g of methyl acrylate, 15 g of maleic anhydride, 85 g of ethyl acetate, 150 g of acetone and 300 g of special boiling point spirit 60/95.

[0130] After nitrogen gas had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 80° C. with stirring. At a product temperature of 60° C., 0.20 g of Vazo 67<sup>TM</sup> (DuPont) were added. After 2 hours, reinitiation was carried out with 0.20 g of Vazo 67<sup>TM</sup>; after 3 hours, the mixture was diluted with 300 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, after 6 hours it was diluted with 200 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, and reinitiated with 0.2 g of Vazo 67<sup>TM</sup>, and after 24 hours the polymerization was terminated.

[0131] For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was diluted to 35% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and, blended with 0.3 part by weight of aluminum acetylacetone, based on the polymer, then blended with 20 parts by weight of Regalite R91<sup>TM</sup> (Hercules), based on the polymer fraction, and then coated onto a Saran-primed, 23  $\mu\text{m}$  thick PET backing using a coating bar with a conventional doctor blade. The product was then dried in a drying oven at 120° C. for 10 minutes. The application rate to the backing material thereafter was 50 g/m<sup>2</sup>. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

#### Example 7

[0132] A 4 000 mL polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflux condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 850 g of 2-ethylhexyl acrylate, 850 g of n-butyl acrylate, 50 g of acrylic acid, 50 g of N-tert-butylacrylamide, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 500 g of acetone and 10 g of trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen. For initiation, the reaction mixture was heated to 70° C. and 0.80 g of Vazo 67<sup>TM</sup> (DuPont) was added. After a polymerization time of 2 hours, reinitiation was carried out using 0.80 g of Vazo

67<sup>TM</sup> (DuPont). After 5 and 10 hours, the batch was diluted in each case with 600 g of acetone/special boiling point spirit (4:1). After a reaction time of 48 hours, 200 g of triacontanyl acrylate and 133 g of special boiling point spirit 60/95 were added and reinitiation was carried out using 0.4 g of Vazo 67<sup>TM</sup> (DuPont). After a further 12-hour reaction period, reinitiation was again carried out with 0.4 g of Vazo 67<sup>TM</sup> (DuPont) and, after 48 hours of reaction, the polymerization was terminated and the product was cooled to room temperature.

[0133] The block copolymer was diluted to 30% with special boiling point spirit, blended with 0.3 part by weight of aluminum acetylacetone, based on the polymer, and blended with 15 parts by weight of Regalite R91<sup>TM</sup> (Hercules), based on the polymer fraction, and then coated onto a Saran-primed, 23  $\mu\text{m}$  thick PET backing using a coating bar with a conventional doctor blade. It was subsequently dried in a drying oven at 120° C. for 10 minutes. The application rate to the backing material thereafter was 50 g/m<sup>2</sup>. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

#### 0134] Results

[0135] The table below lists the technical properties of the adhesives prepared in examples 1 to 7.

Example	SAT RT/TA	BS to PE/TB1	BS to PP/TB2
1	582	6.2	7.0
2	420	6.6	7.8
3	466	6.1	6.9
4	398	6.0	7.2
5	502	6.1	7.0
6	607	5.1	5.4
7	1254	5.2	6.2

SAT: shear adhesion time in minutes

BS: bond strength in N/cm

[0136] Examples 1 and 2 demonstrate that high bond strengths to apolar surfaces can be realized using the inventive acrylic pressure sensitive adhesives containing Regalite R91<sup>TM</sup>. The adhesives were applied as hotmelts (from the melt) and crosslinked using electron beams. Examples 3 and 4 were likewise applied from the melt but were crosslinked using UV light. Here again, somewhat higher bond strengths to PE and PP were obtained with 30% Regalite R91<sup>TM</sup>. Example 5 possesses a somewhat different comonomer composition, but was likewise blended with 20% Regalite R91<sup>TM</sup>, coated from the melt and crosslinked using UV light. Example 6, on the other hand, was applied from solution and crosslinked thermally with an aluminum chelate. Here again, bond strengths of 6 N/cm to PE and PP were realized with 20% Regalite R91<sup>TM</sup>. Example 7 possesses a relatively small aliphatic fraction and an inversely constructed block structure P(B)-P(A)-P(B). This polymer as well was coated from solution and crosslinked thermally with aluminum chelate.

[0137] All of the pressure sensitive adhesives prepared are very clear and transparent, despite the fact that Regalite R91<sup>TM</sup> is a highly apolar resin and is not normally compatible with polyacrylates.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

We claim:

1. A pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of a series of three alternating polymer blocks, each of which blocks are selected from the group consisting of P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a homopolymer or copolymer block formed from a component A which itself comprises at least one monomer A1,

said at least one monomer A1 being an acrylated macromonomer of general formula



in which  $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}^{\text{II}}$  is an aliphatic linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated, alkyl radical having more than 30 carbon atoms, and the average molecular weight  $M_n$  of said at least one macromonomer being between 492 g/mol and 30 000 g/mol,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block formed from a monomeric component B which itself comprises at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from  $-80^{\circ}\text{C}$ . to  $+20^{\circ}\text{C}$ . and

the polymer blocks P(A) being immiscible with the polymer blocks P(B).

2. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein monomer A1 is selected from the group consisting of hydrogenated ethylene/propylene macromonomers and hydrogenated ethylene/butylene macromonomers which possess a softening temperature of not more than  $0^{\circ}\text{C}$ . and have an acrylate or methacrylate end group.

3. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein component B is composed at least in part of monomers B1 selected from the following groups:

(a) acrylic and methacrylic acid derivatives of the general formula



in which  $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}^{\text{IV}}$  represents a linear or branched aliphatic alkyl chain having from 2 to 20 carbon atoms,

(b) vinyl compounds,

component B being composed of from 60 to 100% by weight of compounds from group (a) and from 0 to 40% by weight of compounds from group (b).

4. The pressure sensitive adhesive of claim 3, wherein at least one of the monomers of component B contains one or more functional groups through which the block copolymer is crosslinkable.

5. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the polymer blocks P(B) of component B form a two-phase domain structure with the copolymer blocks P(A) of component B.

6. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the block copolymers have an average molecular weight (number average) of between 5 000 and 600 000 g/mol.

7. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the polymer blocks P(B) comprise between 10 and 60% by weight of the overall block copolymer.

8. The pressure sensitive adhesive as of claim 1, comprising up to 50% by weight of resins, and/or additives selected from the group consisting of crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, expandants, accelerators and fillers.

9. An adhesive tape comprising the pressure sensitive adhesive of claim 1.

10. A process for preparing the pressure sensitive adhesive of claim 1, which comprises preparing the block copolymer by means of a thioester- or trithiocarbonate-controlled radical polymerization.

11. The pressure sensitive adhesive of claim 3, wherein said linear or branched aliphatic alkyl chain has from 4 to 14 carbon atoms.

12. The pressure sensitive adhesive of claim 11, wherein said linear or branched aliphatic alkyl chain has from 4 to 9 carbon atoms.

13. The pressure sensitive adhesive of claim 3, wherein said vinyl groups comprise one or more functional groups capable of crosslinking.

14. The pressure sensitive adhesive of claim 4, wherein said at least one of the monomers of component B is a monomer of group (b) and said block copolymer is crosslinkable by thermal or radiation-chemical crosslinking.

15. The pressure sensitive adhesive of claim 14, wherein said block copolymer is crosslinkable by UV radiation or electron-beam radiation.

16. The pressure sensitive adhesive of claim 6, wherein said molecular weight is between 80,000 and 450,000 g/mol.

17. The pressure sensitive adhesive of claim 7, wherein said polymer blocks P(B) comprise between 15-40% by weight of the overall block copolymer.

18. The pressure sensitive adhesive of claim 8, wherein said weight per cent is from 20 to 40%.

19. A method of bonding an adhesive tape to an apolar surface, which comprises bonding said apolar surface with the adhesive tape of claim 9.

\* \* \* \* \*

THIS PAGE BLANK (USPTO)